

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



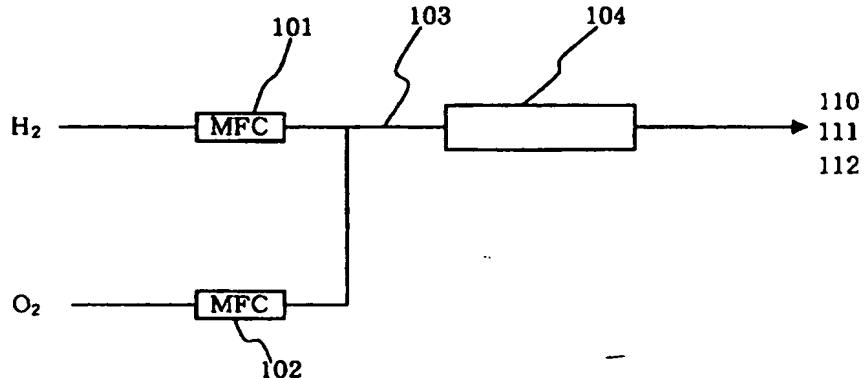
(51) 国際特許分類 <b>C01B 5/00</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO97/48640</b>  (43) 国際公開日 1997年12月24日 (24.12.97)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP97/02131</b>  (22) 国際出願日 1997年6月20日 (20.06.97)  (30) 優先権データ 特願平8/160322 1996年6月20日 (20.06.96) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所 (ULTRACLEAN TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP] 〒113 東京都文京区本郷4丁目1番4号 Tokyo, (JP)  (71) 出願人 ; および (72) 発明者 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17号301 Miyagi, (JP)  (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 新田雄久(NITTA, Takahisa)[JP/JP] 〒113 東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会社 ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内 Tokyo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao) 〒102 東京都千代田区九段南4丁目5番11号 富士ビル2F Tokyo, (JP)  (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: MOISTURE GENERATION METHOD AND MOISTURE GENERATOR

(54) 発明の名称 水分発生方法および水分発生装置

## (57) Abstract

A moisture generation method and a moisture generator can efficiently generate high concentration moisture having high reactivity. A method of generating a moisture by reacting hydrogen and oxygen, comprises a mixed gas preparation step a1 of mixing hydrogen and oxygen to prepare a first mixed gas without diluting them with an inert gas, and a moisture generation step b1 of introducing the first mixed gas into a reaction tube incorporating a material having a catalytic function of reacting hydrogen with oxygen or made of such a material, and reacting hydrogen and oxygen inside the reaction tube to generate moisture. The moisture generator comprises a hydrogen source, means for controlling the hydrogen flow rate, an oxygen source, means for controlling the oxygen flow rate, a first mixing portion for mixing hydrogen and oxygen to prepare a first mixed gas, a reaction tube incorporating a material having a catalytic function of reacting hydrogen and oxygen constituting the first mixed gas or made of such a material, and means for introducing the first mixed gas into the reaction tube from the first mixing portion.



## (57) 要約

本発明は、反応率が高く、高濃度の水分を効率よく生成できる水分発生方法および水分発生装置を提供する。

本発明は、水素と酸素を反応させ水分を発生させる方法において、不活性ガスで希釈することなく水素および酸素を混合し第1の混合ガスを作製する混合ガス作製工程a1と、該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された反応管内に該第1の混合ガスを導入するとともに、該反応管内において該水素と該酸素とを反応させ水分を発生させる水分発生工程b1とからなることを特徴とする。

本発明の水分発生装置は、水素源と、水素流量を制御するための手段と、酸素源と、酸素流量を制御するための手段と、該水素と該酸素とを混合して第1の混合ガスを作製するための第1の混合部と、該第1の混合ガスを構成する該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された反応管と、該第1の混合部から該反応管に該第1の混合ガスを導入するための手段と、を有することを特徴とする。

### 参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FIR	フィンランド	LS	レソト	S I	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SSK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SLN	シェラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英國	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スウェーデン
BH	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルガニア・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア形ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	HU	ハンガリー	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MK	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NE	ニジニエール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SD	スードン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

1  
明細書

## 水分発生方法および水分発生装置

### 5 技術分野

本発明は、水分発生方法および水分発生装置に係る。より詳細には、水素と酸素から水分を発生する反応率が高く、かつ、該反応率の劣化が少ない、水分発生方法および水分発生装置に関する。

### 10 背景技術

#### (1) ディフュージョンチューブ(拡散)式水分発生方法

水分子が透過する樹脂管の内部に水を導入しておき、任意の温度において水分子がその樹脂膜を外部に向かって透過してくる速度が一定であることを利用し、拡散してくる水分をディフュージョンチューブの外側に流れているイナートガスに混入させ、水分を発生させる方法である。水分濃度のコントロールは、ディフュージョンチューブの温度とイナートガスの流量によって決定される。図5に装置の概略図を示す。

#### (2) 水の蒸気圧を利用した水分発生方法

水の入った密閉容器(外気と遮断)を任意の温度に恒温しておき、その容器の気相部あるいは水中にイナートガスを通ガスさせ、任意の温度での水の蒸気圧に相当する水分の含んだイナートガスを得る方法である。水分濃度のコントロールは密閉容器内の温度(蒸気圧)によって決定される。図6に装置の概略図を示す。

#### (3) ボンベに充填された標準ガスを希釈する水分発生方法

ボンベに充填された水分の標準ガスをイナートガスで任意の希釈率で希釈し、任意の濃度の水分を発生する方法。図7に装置の概略図を示す。

(4) 石英炉の中で700°C以上の温度で水素と酸素ガスを燃焼させ水分を発生させる方法。図8に装置の概略図を示す。

しかし、上記従来技術には、次のような問題点がある。

(a) 上記(1)の技術は超高純度な水分の混合ガスが得られない。ディフュージョンチューブから、炭化水素系の不純物の混合が起こるため。

(b) 上記(1)の技術はppb、pptレベルの低濃度の水分濃度がコントロールで

きない。ディフュージョンチューブからの放出水分が p p b レベルで常に発生するため。

(c) 上記 (1) の技術は水分濃度の応答性が悪い。

(d) 上記 (1) の技術は水分濃度の信頼性が低い。ディフュージョンチューブの経時変化が生じるため。

5 (e) 上記 (1) 及び (2) の技術は保守、取扱いが難しい。正確な温度コントロールが必要なため。

(f) 上記 (2) の技術は装置の立ち上げに長時間を要する。

(g) 上記 (2) の技術は水分濃度の信頼性が低い。

(h) 上記 (2) の技術は校正に長時間を要する。

10 (i) 上記 (3) の技術は水分濃度の信頼性が低い。正確な水分濃度の標準ガスがないため。

(j) 上記 (3) の技術は高濃度および多量の水分の発生が難しい。

(k) 上記 (4) の技術は水素と酸素を直接燃焼させるため 200°C 近い高温となり、吹き出し口の材料がカーボンや SiC に限定され作りにくいだけでなく、ダストが発生する。

(l) 上記 (4) の技術は 700°C 以上の高温プロセスに対応できる設備が不可欠である。

このような問題を解決する方法として、特開平 6 - 115903 号公報に開示された技術、すなわち、水素、酸素およびイナートガスを混合し第 1 の混合ガスを作製する混合ガス作製工程と、水素および酸素をラジカル化し得る触媒作用を有する材料で構成された反応管内に該第 1 の混合ガスを導入するとともに該反応炉管内を加熱することにより該第 1 の混合ガスに含まれる水素と酸素を反応させ水を発生させる水分発生工程とからなることを特徴とする水分発生方法が挙げられる。図 9 に装置の概略図を示す。

この技術によれば、p p t、p p b の低濃度から % オーダーの高濃度まで広い範囲で、  
25 多量の正確な濃度で、かつ、超高清浄度の水分の混合ガスが得られ、さらに、応答性が早く、保守も簡単な水分発生方法が提供できることが報告されている。

しかしながら、該公報の技術では、水素および酸素以外にイナートガスを混合しているため、水分を発生するために導入した水素および酸素の利用効率、すなわち、(導入した水素および酸素の量から生成可能な水分の量) に対する (実際に生成した水分の量) の比  
30 率 (以後、反応率と呼称する) が低いため、例えば % オーダーでも高い範囲の水分を得る

ことが困難であった。さらに、100%近い高濃度領域の水分を実現をすることはできなかった。

また、水分の発生量を増すためには、大量の混合ガスを導入しなければならない。したがって、水分発生工程を構成する容器として、内容積の大きな容器を用いる必要があった。その結果、製造プロセスの制御が難しく、その安定性にも問題があった。

本発明は、反応率が高く、高濃度の水分を効率よく生成できる水分発生方法および水分発生装置を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

10 本発明の水分発生方法は、水素と酸素を反応させ水分を発生させる方法において、不活性ガスで希釈することなく水素および酸素を混合し第1の混合ガスを作製する混合ガス作製工程a1と、

該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された反応管内に該第1の混合ガスを導入するとともに、該反応管内において該水素と該酸素とを反応させ水分を発生させる水分発生工程b1とからなることを特徴とする。

本発明では、不活性ガスで希釈せずに水素および酸素を混合し第1の混合ガスとし、水分発生工程b1では該第1の混合ガスから水分を発生させるため、従来の不活性ガスを含む場合に比べて、高い反応率で水分を発生することができる。

また、前記第1の混合ガスとして酸素に対する水素の比率を2(モル比率)以上としたガスを用いることによりほぼ100%の反応率で反応を達成させることができる。

さらに、水分発生工程b1により発生した第2の混合ガスには過剰水素が含まれるが、第2の混合ガスに含まれる水素に対する酸素の比率が0.5以上になるように酸素を混合し(第3の混合ガス作製工程a2)、この第3の混合ガスを、水素と酸素とを反応させる触媒作用を有する材料を内蔵するか該材料で構成された第2の反応管内に導入して第2の反応管内において水素と酸素とを反応させ水分を発生させることにより水素を含有しない、水分のみあるいは酸素を含有する水分を発生させることができる。従って、第2の反応管において発生したガスを半導体等の酸化膜の形成装置に導入することができる。

また、前記水素および前記酸素の不純物濃度は10ppb以下とすることが好ましく、10ppm以下とすることがより好ましい。

30 ここで、不純物は、窒素、二酸化炭素、有機ガスの1種以上である。これらの不純物

は、そのままユースポイント（たとえば半導体の酸化膜形成装置）に導入されると半導体等の汚染原因となるのみならず、酸素と水素との反応率の低下を招く。

第1の反応管、第2の反応管とも300°C以上に加熱することが好ましく、400°C以上に加熱することがより好ましい。500°C以上に加熱することがさらに好ましい。ただし、第1の反応管の場合は、水素を4%以上含有しているため550°Cを超えると水素の爆発のおそれがあるため550°C以下が好ましい。第2の反応管の場合は、水素の含有量が少ないため600°C程度までの加熱も可能である。

本発明の水分発生装置は、

水素源と、

10 水素流量を制御するための手段と、

酸素源と、

酸素流量を制御するための手段と、

該水素と該酸素とを混合して第1の混合ガスを作製するための第1の混合部と、

該第1の混合ガスを構成する該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を  
15 内蔵するかまたは該材料構成された反応管と、

該第1の混合部から該反応管に該第1の混合ガスを導入するための手段と、

を有することを特徴とする。

特に、反応管の下流において反応管からの第2の混合ガスに酸素を混合し第3の混合ガスを作製するための第2の混合部と、

20 該第3の混合ガスを構成する成分のうちの水素と酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された第2の反応管と、

該第2の混合部から該第2の反応管に該第3の混合ガスを導入するための手段と、  
を設けることが好ましい。

## 25 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る水分発生方法の一例を示す概略図である。

図2は、本発明に係る水分発生方法の他の一例を示す概略図である。

図3は、実施例1に係るアルゴンガスの希釈率と反応率との関係を調べた結果を示すグラフである。

30 図4は、実施例2に係る酸素に対する水素の比率と反応率との関係を調べた結果を示す

グラフである。

図5は、従来の水分発生方法の一例を示す概略図である。

図6は、従来の水分発生方法の他の一例を示す概略図である。

図7は、従来の水分発生方法の他の一例を示す概略図である。

5 図8は、従来の水分発生方法の他の一例を示す概略図である。

図9は、従来の水分発生方法の他の一例を示す概略図である。

図10は、反応管の一例を示す断面図である。

(符号の説明)

5 0 反応管、

10 5 1 容器、

5 2 触媒、

5 3 ガス導入口、

5 4 ガス排出口、

5 5 ジャマ板、

15 5 6 ジャマ板、

5 7 フィルター、

1 0 1 水素の導入量を制御するマスフローコントローラー (M F C) 、

1 0 2、1 0 5 酸素の導入量を制御するマスフローコントローラー、

1 0 3、1 0 7 混合配管、

20 1 0 4 反応炉、

1 1 0 光学露点計 (水分濃度計) 、

1 1 1 ガルバニ電池式酸素計、

1 1 2 ガスクロマトグラフィー、

1 1 3 濃度系、

25 1 1 4 制御系、

1 1 5 センサ、

9 0 1 酸素ガスの流量をマスフローコントローラー (M F C) 、

9 0 2 水素ガスの流量をマスフローコントローラー、

9 0 3 アルゴンガスの流量をマスフローコントローラー、

30 9 0 4 混合配管、

- 905 反応炉、
- 910 光学露天計（水分濃度計）、
- 911 ガルバニ電池式酸素計、
- 912 ガスクロマトグラフィー。

5

### 実施態様例

以下、図1及び図2を参照して本発明の実施態様例を説明する。

図1は、混合ガス作製工程a1と水分発生工程b1とからなる水分発生方法の一例を示す概略図である。

10 図1において、101は水素の導入量を制御するマスフローコントローラー（MFC）、102は酸素の導入量を制御するマスフローコントローラー、103は混合配管、104は反応炉、110は光学露点計（水分濃度計）、111はガルバニ電池式酸素計である。

混合ガス作製工程a1は、101、102及び103において行われる工程である。マスフローコントローラー101及び102を介して適当量の水素と酸素を混合配管103に供給し、所定の混合比を有する第1の混合ガスを作製する。

水分発生工程b1は、反応炉104において行われる。反応炉104は、不図示の加熱系により温度制御が可能であり、この加熱によって反応炉104内に導入した第1の混合ガスを適当な温度にすることができる。

20 反応炉104としては、例えば、ガスが接する部分に電解研磨あるいは電解複合研磨を施したSUS316Lからなる配管や容器、SUS316Lからなる配管や容器においてガスが接する部分に触媒作用のある金属又はその金属をコーティングした配管、フィルター、容器などが好適に用いられる。触媒作用のある金属としては、ハステロイ、ニッケル、白金、金、銀等、又はこれらの合金が挙げられる。コーティングは、単層膜が簡便であるが、多層膜としても構わない。比較的安価でかつ化学的にも安定なニッケルが多用されるが、反応の低温化を図るためにニッケルの上に白金をさらにコーティングして用いる場合もある。

また、特願平6-115903号公報に記載されているように、SUS316Lからなる配管や容器において、ガスが接する部分を不動態化して、第1の混合ガスを構成する水素や酸素をラジカル化し、水分を発生させる反応を促進させても構わない。

反応炉 104 の内部形状は、第 1 の混合ガスの導入に対する発生した水分の排出をスムーズに行い、極めて速い応答速度をえるために、ガス滞留部を小さくすることが好ましい。

たとえば図 10 に示す反応管を用いることが好ましい。すなわち、反応管 50 は梢円形 5 の容器 51 により構成する。容器の材質としては S U S 3 1 6 L を用いればよい。この容器のにはガス導入口 53 とガス排出口 54 が形成されている。そして、容器 51 の内部には略 0.3 μm 以上の粗さを有するフィルター 57 が設けられている。そして、少なくともガス排出口 54 側の容器 51 の内面には触媒（たとえば Pt, Pd, Ni など）がたとえば堆積法あるいはめっき法により形成されている。

10 また、少なくともガス排出口 54 側にはジャマ板 56 が設けられている（図 10 に示す例ではガス導入口 53 側にもジャマ板 55 が設けられている。

ガス導入口から容器 51 内部に導入されたガスは、フィルター 57 を通過して層流となる。

15 フィルターを通過したガスは、ジャマ板 56 があるため容器 51 の内壁面に沿って流れれる。容器 51 の内壁面には触媒が形成されているため効率よく反応が生じる。

なお、図 10 には図示していないが加熱手段が設けられている。

20 図 2 は、図 1 に示した混合ガス作製工程 a1 と水分発生工程 b1 の後工程として、水分発生工程 b1 を経て発生した第 2 の混合ガスに、酸素を混合して第 3 の混合ガスを作る混合ガス作製工程 a2 と、第 3 の混合ガスを導入する水分発生工程 b2 とを設けた水分発生方法の一例を示す概略図である。

25 図 2において、101 は水素の導入量を制御するマスフローコントローラー (MFC)、102 および 105 は酸素の導入量を制御するマスフローコントローラー、103 および 107 は混合配管、104 および 107 は反応炉、110 は光学露点計（水分濃度計）、111 はガルバニ電池式酸素計である。101～104 は図 1 と同じ構成物である。

115 は反応管 104 から排出される第 2 の混合ガスの濃度を探知するセンサであり、113 は濃度計である。114 は濃度計 113 からの信号に基づき、MFC を制御し、酸素の混合量を制御するための制御系である。

混合ガス作製工程 a2 は、105 及び 106 において行われる工程である。混合配管 30107 は、水分発生工程 b1 により発生した第 2 の混合ガスと、第 2 の混合ガスに含まれ

る水素量より多量の酸素とを混合するために用いられる。このとき供給される酸素は、マスフローコントローラー 105 で制御する。

第 1 の混合ガスとして酸素に対する水素の比率を 2 以上としたガスを用いた場合、水分発生工程 b 1 により発生した第 2 の混合ガスは、主成分が発生した水分であり、残分は未反応の水素から構成される。この未反応の水素を水分に変えるため、混合ガス作製工程 a 2 では、第 2 の混合ガスと第 2 の混合ガスに含まれる水素に対する酸素の比率が 0.5 以上になる酸素とを混合し、第 3 の混合ガスを作製する。

次に、水分発生工程 b 2 に第 3 の混合ガスを導入することにより、水分を発生させる。

その結果、最終的に水分発生工程 b 2 を経て作製されたガスは、第 2 の混合ガスに含まれていた未反応の水素を完全に水分へ変化させることができるために、水分と酸素から構成されるガスが得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して本発明の水分発生方法を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (実施例 1)

本例では、図 9 に示した従来の水分発生方法を用い、水素及び酸素をイナートガスで希釈した場合の影響を調べた。その際、イナートガスとしては Ar を用い、酸素に対する水素の比率を 2 に固定し、アルゴンガスの希釈率を変化させた。

なお、水素および酸素の不純物濃度（窒素、二酸化炭素、有機ガス、金属の濃度）は 10 ppm 以下とした。

また、比較例として、従来実施されていた条件（希釈率が 2.8、酸素に対する水素の比率が 100）の場合も調べた。

以下では、水分発生方法の手順に従って説明する。

図 9 に示すように、酸素ガスの流量をマスフローコントローラー (MFC) 9-01、水素ガスの流量をマスフローコントローラー 902、アルゴンガスの流量をマスフローコントローラー 903 でそれぞれ制御し、3 種類のガスを混合する混合配管 904 に通し、反応炉 905 に導入した。反応炉 905 において水素と酸素を反応させ、任意の水分を含んだ水素とアルゴンからなる混合ガス（第 1 の混合ガス）を発生させた。

反応炉 905 としては、径 1/4 インチ、長さ 2 m の Ni チューブ (Ni 配管) を使用

し、その触媒作用を利用して反応の低温化を実現した。なお、Niチューブ（Ni配管）としては、内表面に電解研磨処理を施したもの用いた。

水素ガスと酸素ガスの流量をマスフローコントローラー901と902を用いて、それぞれ $50\text{cc}/\text{min}$ と $25\text{cc}/\text{min}$ に固定しておき、アルゴンガスの流量のみマスフローコントローラー903を用いて $0\sim2025\text{cc}/\text{min}$ の範囲で変化させ、3種類ガスからなる混合ガスを反応炉に導入した。

反応炉から流出してくる水素とアルゴンからなる混合ガス中に含まれる水分濃度を、光学露天計（水分濃度計）906で計測した。使用した水素、酸素およびアルゴンガスは、いずれも不純物濃度が $1\text{ppb}$ 以下の高純度ガスを使用した。反応炉905の温度は全長10にわたり $300^\circ\text{C}$ に保持した。

図3は、計測した水分濃度から反応率を求めた結果を示すグラフである。図3において横軸はアルゴンガスの希釈率、縦軸は反応率を示している。アルゴンガスの希釈率が10の場合は、水素流量が $50\text{cc}/\text{min}$ 、酸素流量が $25\text{cc}/\text{min}$ 、アルゴン流量が $675\text{cc}/\text{min}$ の場合である。すなわち、アルゴンガスの希釈率は、 $(50+25+15625)/(50+25) = 10$ という式で求められる値である。したがって、アルゴンガスの希釈率が1の場合は、アルゴンを流さず、水素と酸素のみ導入した場合を示す。また、アルゴンガスの希釈率が28の場合のみ、酸素に対する水素の比率が100の場合（従来条件：図3の▲印）を調べた。また、反応率とは、（導入した水素および酸素の量から生成可能な水分の量）に対する（実際に生成した水分の量）の比率を意味する。

20 図3から以下の点が明らかとなった。

（1）従来のアルゴンガスの希釈率28において、酸素に対する水素の比率を100（従来値）から2に変更した場合、反応率が低下する。

（2）酸素に対する水素の比率を2に固定した場合は、アルゴンガスの希釈率を低くすることで（ $28 \rightarrow 1$ ）反応率が増加する。

25 したがって、イナートガスであるアルゴンガスを混合せず、水素と酸素のみ用いて水分を発生した場合に、反応率が最も高くなることが分かった。すなわち、図1に示すような水分発生方法が、高い反応率で水分を発生するために好ましいことが分かった。

#### （実施例2）

本例では、図1に示した水分発生方法を用い、第1の混合ガスにおける酸素に対する水素の比率を変化させ、反応率を調べた点が実施例1と異なる。また、反応炉104の温度

を、300°C、400°C及び500°Cに変えて実験を行った。他の点は、実施例1と同様とした。

図4は、計測した水分濃度から反応率を求めた結果を示すグラフである。図4において横軸は酸素に対する水素の比率、縦軸は反応率を示している。●印は300°C、■印は5400°C、▲印は500°Cの結果である。

図4から以下の点が明らかとなった。

(1) 反応炉104の温度が300°C(●印)の結果から、酸素に対する水素の比率を2以上とした場合、50%以上の高い反応率が得られることが分かった。特に、酸素に対する水素の比率が3の場合には、反応率をほぼ100%とすることができる。

10 (2) 反応炉104の温度が400°C(■印)および500°C(▲印)の結果から、酸素に対する水素の比率を2以上とした場合、100%近い反応率が安定して実現できる。

これらの結果から、前記第1の混合ガスとして酸素に対する水素の比率を2以上としたガスを用いることで、反応炉104の温度がかなり低温の場合でも、50%~100%という高い反応率で水分を発生できることが分かった。

15 しかしながら、上記反応後にえられたガス(第2の混合ガス)には、水分以外に未反応の水素が残存していることが、ガスクロマトグラフィーを用いた測定から分かった。

第2の混合ガスに含まれる未反応の水素を除去するためには、第2の混合ガスに含まれる水素に対する酸素の比率が0.5以上になる酸素を混合し第3の混合ガスを作製する混合ガス作製工程a2と、水素と酸素とを反応させる触媒作用を有する材料で構成された反応管内に該第3の混合ガスを導入するとともに、該反応管内にて水素と酸素とを反応させ水分を発生させる水分発生工程b2とを設ければ良い。

水分発生工程b2を構成する反応炉から流出してくるガス中に含まれる水分濃度、酸素濃度および水素濃度を、光学露天計(水分濃度計)110、ガルバニ電池式酸素計111およびガスクロマトグラフィー112で計測した。その結果、水分発生工程b2を経たガスは、水分と酸素からなる混合ガスであることが分かった。また、第3の混合ガスに混合する酸素量を適宜調節することにより、水分発生工程b2を経たガスを水分のみにすることも可能である。たとえば酸素に対する水素の比率を略2とし、400°C以上に加熱すればよい。この際制御系114により酸素導入量を制御すればよい。

したがって、第1の混合ガスとして酸素に対する水素の比率を2以上としたガスを用いて、50%~100%という高い反応率で水分を発生するためには、図2に示すような水

分発生方法が好ましいことが分かった。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、反応率が高く、高濃度の水分を効率よく生成できる水分発生方法が得られる。

その結果、混合ガス作製工程および水分発生工程を小さくできる。より具体的には、混合ガス作製工程をなす混合配管の長さを短縮できる。また、水分発生工程をなす反応炉の内容積を小さくできる。すなわち、本発明に係る水分発生方法を用いることにより、従来より小型で高性能の水分発生機構が得られる。

10 また、本発明により得られた高濃度の水分を任意のイナートガスで希釈することにより、イナートガスに含有する水分量を、極微量の ppm、ppt オーダーからほぼ 100 ‰ 近傍まで広範囲に制御可能となる。

15

20

25

30

## 請求の範囲

1. 水素と酸素を反応させ水分を発生させる方法において、  
不活性ガスで希釈することなく水素および酸素を混合し第1の混合ガスを作製する混合ガス作製工程a 1と、  
該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された反応管内に該第1の混合ガスを導入するとともに、該反応管内において該水素と該酸素とを反応させ水分を発生させる水分発生工程b 1とからなることを特徴とする水分発生方法。
- 10 2. 前記第1の混合ガスとして酸素に対する水素の比率を2(モル比率)以上としたガスを用い、前記水分発生工程b 1により発生した第2の混合ガスに、該第2の混合ガスに含まれる水素に対する酸素の比率が0.5以上になる酸素を混合することにより第3の混合ガスを作製する混合ガス作製工程a 2と、  
水素と酸素とを反応させる触媒作用を有する材料を内蔵するか該材料で構成された第2の反応管内に該第3の混合ガスを導入するとともに、該第2の反応管内において水素と酸素とを反応させ水分を発生させる水分発生工程b 2と、  
からなることを特徴とする請求項1に記載の水分発生方法。
3. 前記水素および前記酸素の不純物濃度は10ppb以下であることを特徴とする請求項1または2記載の水分発生方法。
- 20 4. 前記水素および前記酸素の不純物濃度は10ppt以下であることを特徴とする請求項3記載の水分発生方法。
5. 前記不純物は、窒素、二酸化炭素、有機ガスの1種以上であることを特徴とする請求項3または4記載の水分発生方法。
6. 前記水分は、半導体の酸化膜形成装置に導入するための水分であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の水分発生方法。
7. 水素源と、  
水素流量を制御するための手段と、  
酸素源と、  
酸素流量を制御するための手段と、  
30 該水素と該酸素とを混合して第1の混合ガスを作製するための第1の混合部と、

該第1の混合ガスを構成する該水素と該酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された反応管と、

該第1の混合部から該反応管に該第1の混合ガスを導入するための手段と、  
を有することを特徴とする水分発生装置。

5 8. 前記反応管の下流において該反応管からの第2の混合ガスに酸素を混合し第3の混合ガスを作製するための第2の混合部と、

該第3の混合ガスを構成する成分のうちの水素と酸素とを反応せしめる触媒作用を有する材料を内蔵するかまたは該材料構成された第2の反応管と、

該第2の混合部から該第2の反応管に該第3の混合ガスを導入するための手段と、

10 を有することを特徴とする請求項7記載の水分発生装置。

9. 前記第2の混合ガスの成分濃度を検知するための検知手段と、  
該検知手段からの信号に基づき第2の混合ガスに混合する酸素の量を制御するための制御系を有することを特徴とする請求項8記載の水分発生装置。

1/6

Fig. 1

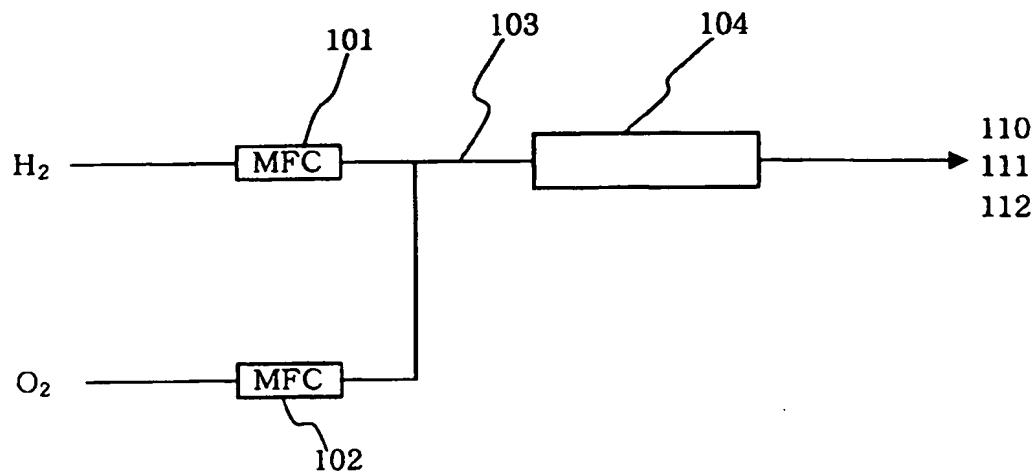
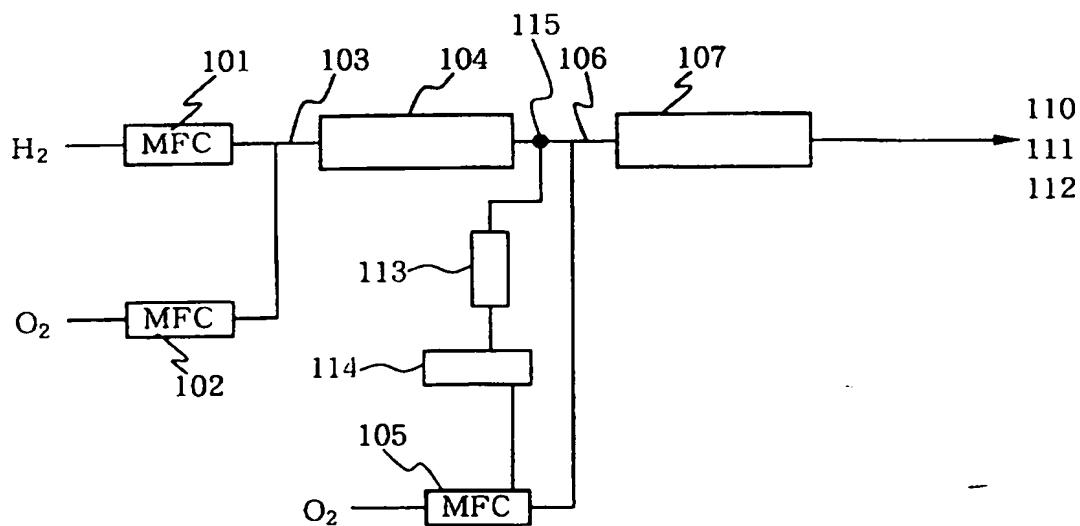


Fig. 2



F i g . 3

2/6

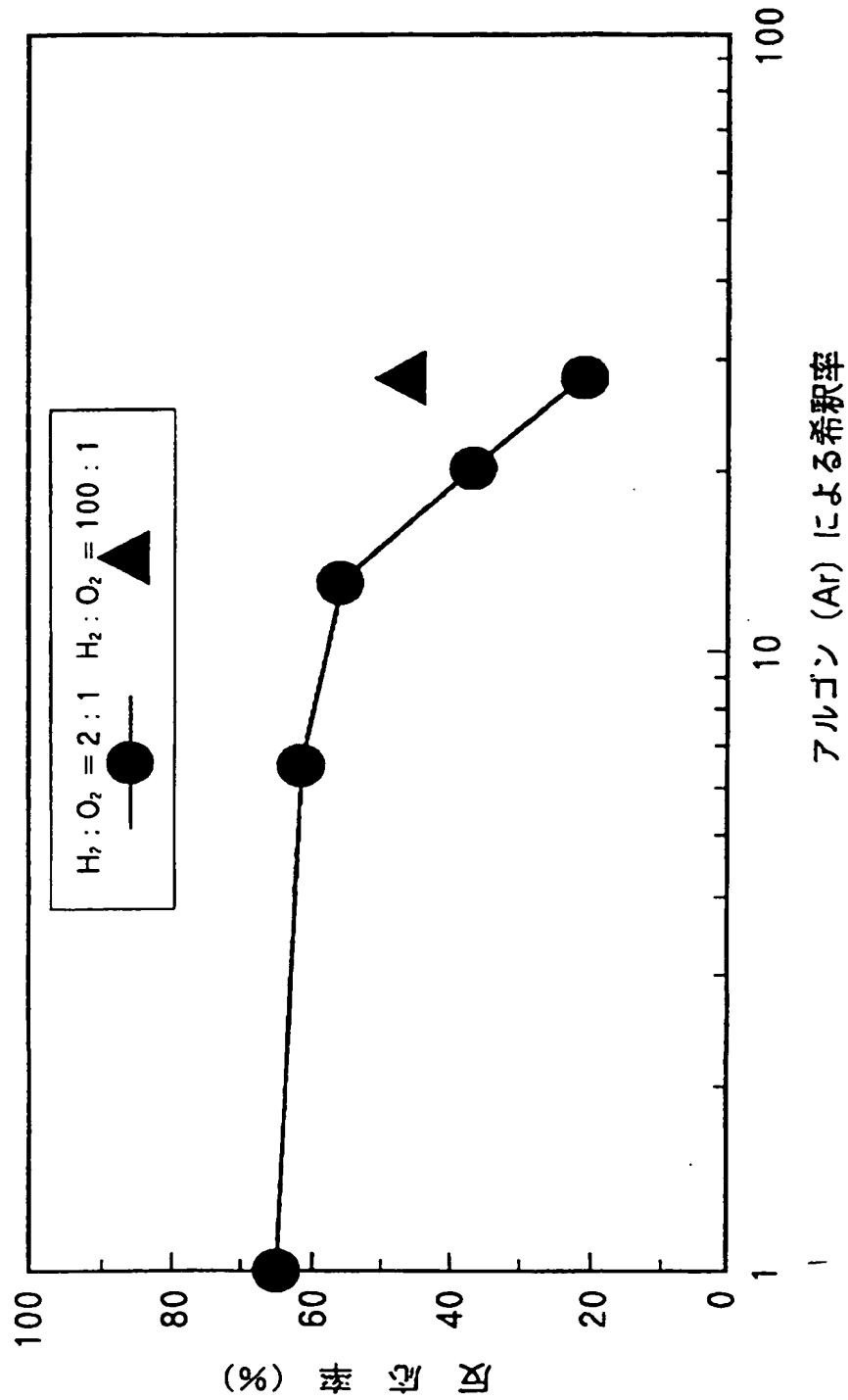


Fig. 4

3/6

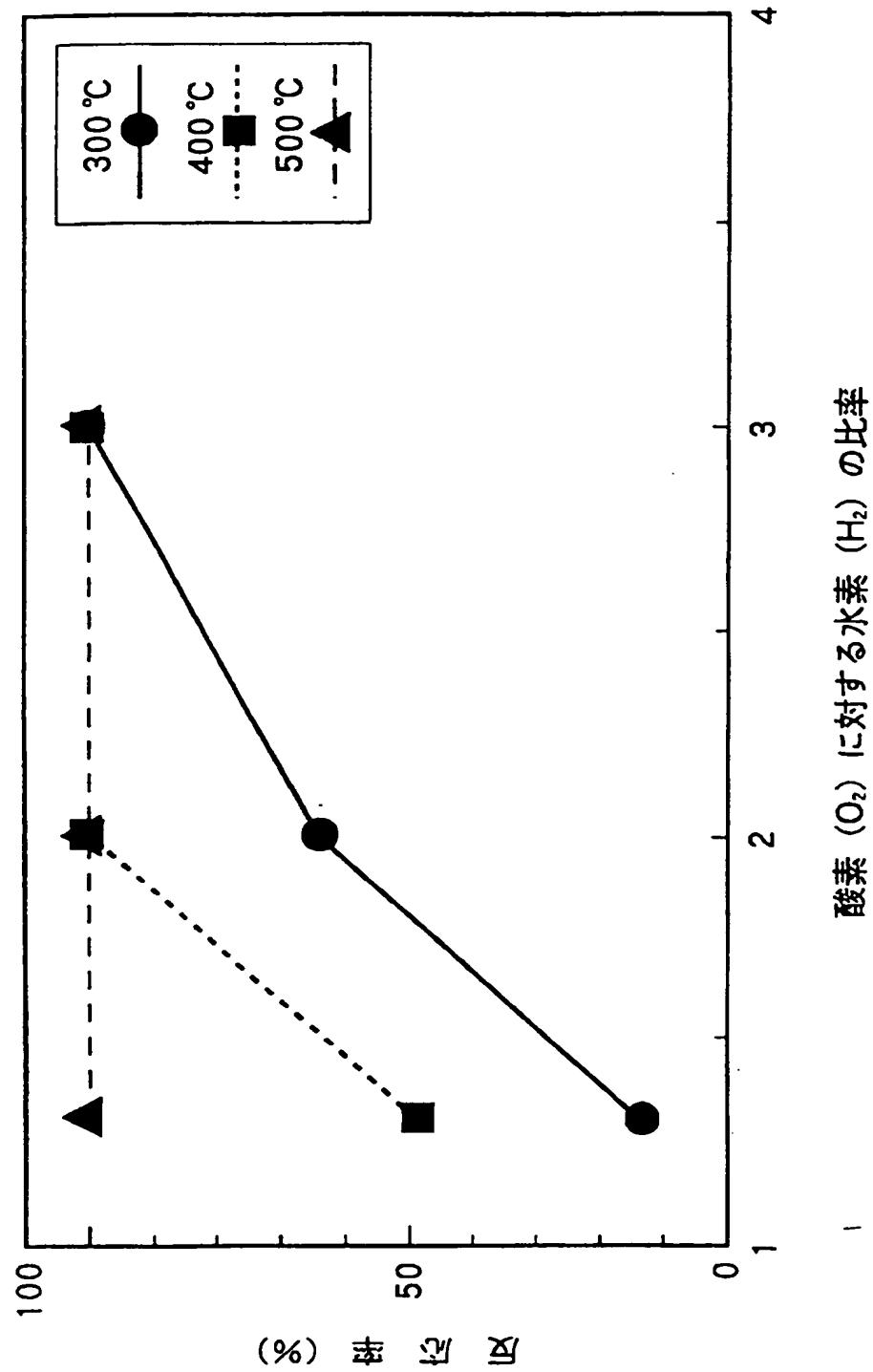
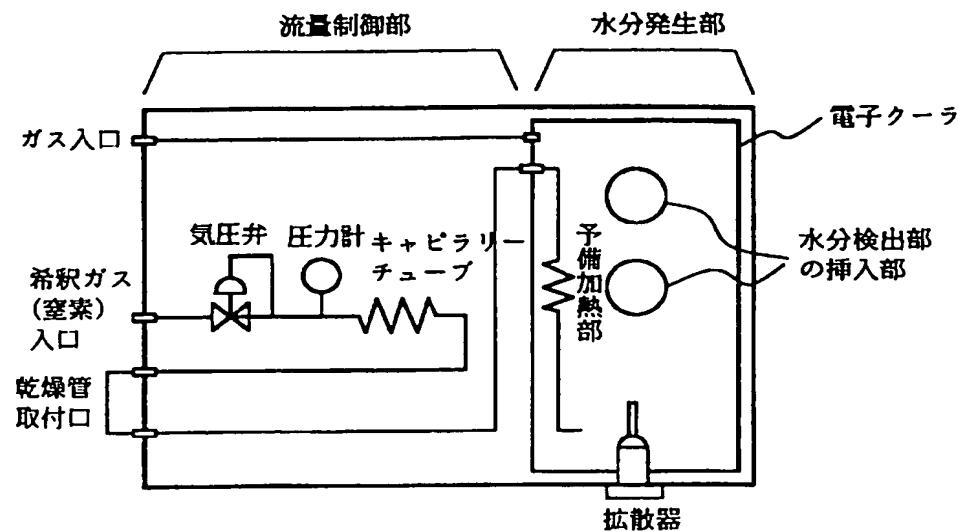


Fig. 5

4/6



微量水分発生器のフロー図

Fig. 6

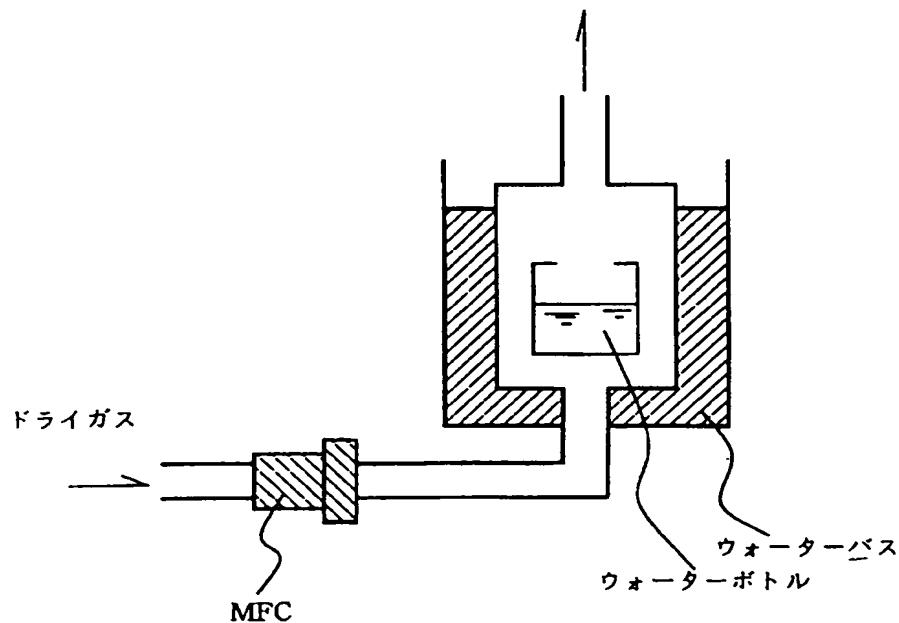


Fig. 7

5/6

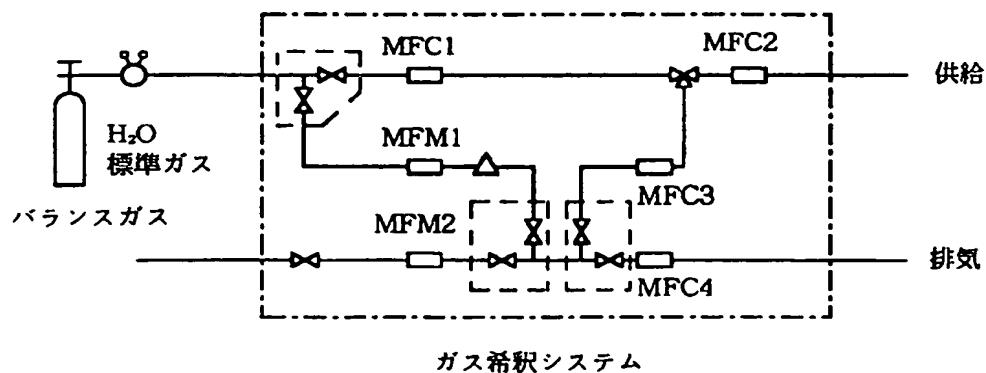


Fig. 8

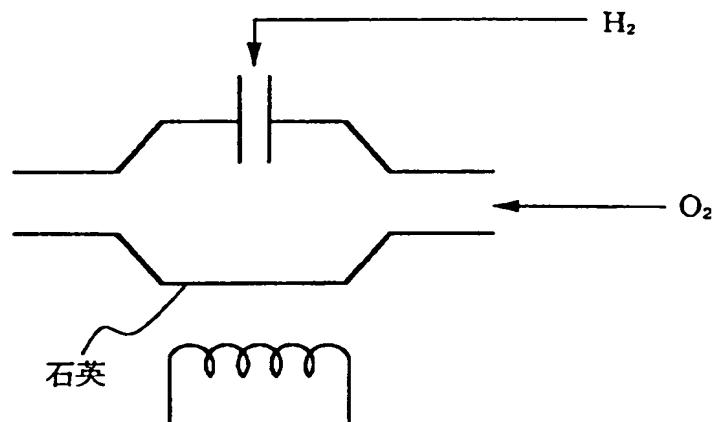
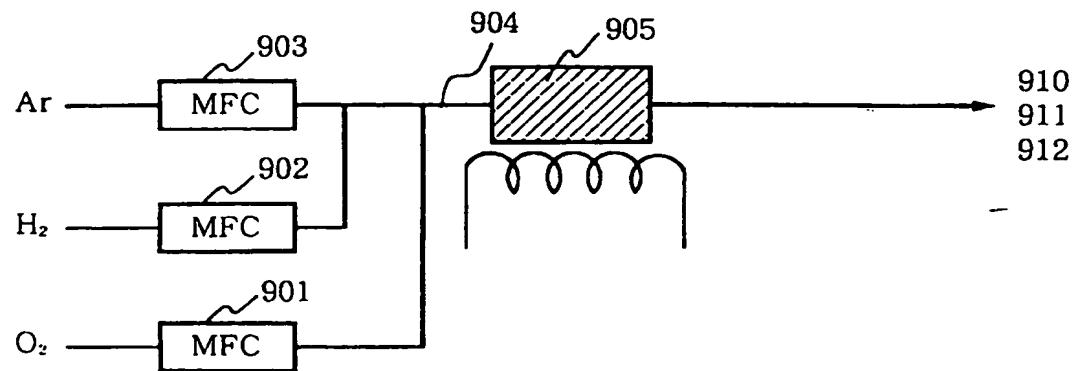
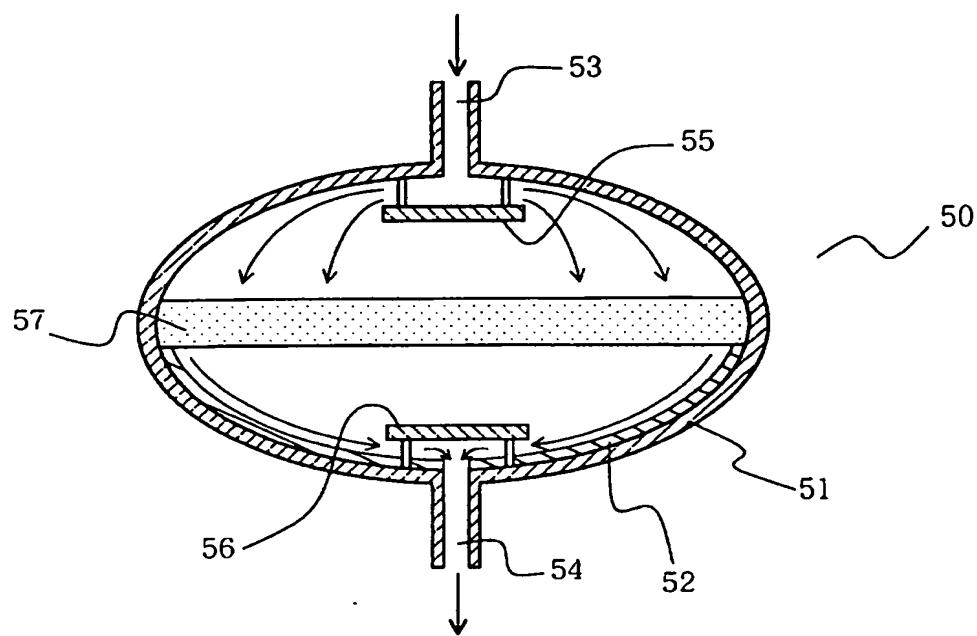


Fig. 9



F i g . 1 0

6/6



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/02131

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl<sup>6</sup> C01B5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Jitsuyo Shinan Toroku  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997  
 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-115903, A (Tadahiro Omi), April 26, 1994 (26. 04. 94), Column 1, lines 1 to 27; column 2, line 31 to column 3, line 37; column 7, lines 3 to 11; Fig. 1 & WO, 94/7795, A1 & EP, 666237, A1	1 - 9
Y	JP, 5-123576, A (Nippon Pionix K.K.), May 21, 1993 (21. 05. 93), Column 1, lines 1 to 9 (Family: none)	1 - 9
Y	JP, 61-197404, A (Nippon Sanso K.K.), November 5, 1992 (05. 11. 92), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 5; Fig. 1 (Family: none)	1 - 9
Y	JP, 5-92123, A (Nippon Sanso K.K.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Column 1, lines 2 to 23 (Family: none)	1 - 9
Y	JP, 8-78404, A (Kokusai Electric Co., Ltd.), March 22, 1996 (22. 03. 96),	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 11, 1997 (11. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1997 (24. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Faxsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/02131

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Column 1, lines 23 to 36 (Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C01B5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C01B5/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1997年
日本国公開実用新案公報	1971-1997年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年
日本国実用新案登録公報	1996-1997年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-115903, A (大見忠広) 26. 4月. 1994 (26. 04. 94) ) 第1欄, 第1-27行, 第2欄, 第31行-第3欄, 第37行, 第7欄, 第3-1 1行, 第1図&WO, 94/7795, A1&EP, 666237, A1	1-9
Y	J P, 5-123576, A (日本バイオニクス株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) 第1欄, 第1-9行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 61-197404, A (日本酸素株式会社) 5. 11月. 1992 (05. 11. 92) 第1頁, 左下欄, 第5行-右下欄, 第5行, 第1図 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 5-92123, A (日本酸素株式会社) 16. 4月. 1993 (16. 04 . 93) 第1欄, 第2-23行 (ファミリーなし)	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

11. 09. 97

## 国際調査報告の発送日

24.09.97

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

前田 仁志

印

4G 9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02131

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 8-78404, A (國際電気株式会社) 22. 3月. 1996 (22. 03 96) 第1欄, 第23-36行 (ファミリーなし)	6